

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der stahlungshärtbaren Zübertrüge zum Beschichten von Substraten sowie die beschichteten Substrate.

Es ist einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem aliphatischen Di- oder Polyol-

!!!) gegebenenfalls einen di- oder polyfunktionellen

elemente aufweist und

mit einem monofunktionellen Alkanol, das gesättigte, carbocyclische oder heterocyclische Strukturen.

ein der α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem weiteren Elementen eines monofunktionalen Esters mit

ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen.

i) wenigsten ein aliphatisches, Urethangruppen enthaltendes Prepolymer mit im Mittel weniger als 2

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft strahlungs-harbare Zübertrüge, enthalten

(54) Strahlungsschichtbare Zübertrüge auf der Basis aliphatischer, Urethangruppen enthaltender Prepolymer mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|---------------------------|----------------|--|
| (84) Benannte Vertragsstätten: | AT BE CH CY DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE | 67069 Ludwigshafen (DE) | 68526 Leidenburg (DE) | 65526 Leidenburg (DE) | 67056 Ludwigshafen (DE) | 67056 Ludwigshafen (DE) | (74) Vertreter: | Kinzebach, Werner, Dr. et al | Patent Attorneys, | Reitsöter, Kinzebach & Partner, | Sternwurststraße 4 | 81679 München (DE) | 67157 Wachenheim (DE) | • Schwallm, Reinhold, Dr. | (72) Erfinder: | ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, |
| (30) Priorität: 11.09.1997 DE 19739970 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| (71) Anmelder: | BAASF AKTIENGESELLSCHAFT | | | | | | | | | | | | | | | |
| (74) Vertreter: | Kinzebach, Werner, Dr. et al | | | | | | | | | | | | | | | |
| (22) Anmeldetag: 10.09.1998 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| (21) Anmeldenummer: 98117140.8 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| (43) Veröffentlichungsstag: | 17.03.1999 Patentblatt 1999/11 | | | | | | | | | | | | | | | |
| (51) Int. Cl. 6: C08G 18/67, C08F 283/00, | C09D 175/16 | | | | | | | | | | | | | | | |

EUROPAISCHE PATENTANMELDUNG

EP 0 902 040 A1
Europäisches Patentamt
Europäischer Patentamt

Office européen des brevets
Europäischer Patentamt



Beschreibung

[0016] Hierbei ist das Verhältnis der OH-Gruppen aus der Komponente A2 und A3 zu den NCO-Gruppen aus der polyfunktionelle Alkohole mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen, sowie die Urethidione, Isocyanurate, Biurethe und Allo-[0017] Als Komponente A1 kommen aliphatischen Diisocyanate, oligomere Addukte aliphatischer Diisocyanate an Komponente A1 in einem Verhältnis OH₂/NCO im Bereich von 0,4 bis 0,9 und bevorzugt von 0,6 bis 0,9 stehen.

[0016] Komponente A1 in einer Mengenengruppe, dass die darin enthaltenen OH-Gruppen (OH₂) mit den NCO-Gruppen aus vorzugsweise in einer Urethane-Polymer kein NCO-Gruppe enthalten. Die Komponente A2 wird Komponente A1 OH/NCO 2, so dass das erhaltene Polymer kein NCO-Gruppe enthalten. Die Komponente A2 wird Komponente A1 OH/NCO 2 und 30 bis 80 Gew.-% der Komponente A2 ist das Verhältnis der OH-Gruppen aus der

umsetzt.

[0016] (iii) einer oder mehreren aliphatischen Verbindungen mit wenigsten einer reaktiven OH-Gruppe (Komponente A3)

[0016] (ii) weniger als 10 Gew.-% der Komponente A2 und gegebenfalls satigte Doppelbindung aufweist (Komponente A2) und gegebenfalls

[0016] (i) wenigerstens einer Verbindung, die wenigstens eine reaktive OH-Gruppe und wenigerstens eine ethylenisch unges-

[0015] weise drei oder 4 Isocyanatgruppen (Komponente A1) mit

[0015] lich bekann. Bevorzugt, Harnstoffgruppen-freie aliphatische Urethane sind beispielsweise dadurch ethylenisch, dass Polymeren liegen vorzugsweise oberhalb 1,5 mol/kg Prepolymer und insbesondere im Bereich von 2 bis 6 mol/kg Pre-

[0014] ist vorzugsweise ≤ 2000 und liegt insbesondere im Bereich von 400 bis 1500. Die Doppelbindungssdichte in derartige

[0014] Das zahlenmäßige Molekulargewicht M_n der Urethangruppen enthaltender Prepolymer der Komponente A

[0013] Acryloylgruppen aufweisen.

[0013] Ganz besonders bevorzugt sind Komponenten A, in denen die aliphatischen Strukturelemente über Cyanurat-

[0013] , Biureth- und/oder Urethangruppen mit einem oder mehreren aliphatischen Strukturelementen über Cyanurat-

[0013] Acryloylgruppen aufweisen.

[0013] Ganz besonders bevorzugt weist die Komponente A wenigerstens eine Acryloylgruppe Strukturelemente

[0013] Methacryloylgruppen auf. Hierauf weist die Komponente A wenigerstens eine Acryloylgruppe Strukturelemente

[0013] Methacryloylgruppen auf. Hierauf weist die Komponente A wenigerstens eine Acryloylgruppe Strukturelemente

[0013] Harnstoffgruppen, Biureth-, Urethidion-, Aliphathal-, Cyanurat-, Urethan-, Ester- oder Amidgruppen oder über Eher-

[0013] enthaltene. Die aliphatischen Strukturelemente sind gegebenenfalls über quartäre Kohlenstoffatome, über besondere mit Methyli-substituiert sein können, und die sich insbesondere um Vinyl- oder Allylgruppen, die

[0013] ethylenisch ungesättigte Strukturelemente auf. Hierauf weist die Komponente A ethylenisch ungesättigte Phenantrylgruppen sowie von Aminostikot. Ferner weist die Komponente A ethylenisch ungesättigte Phenantrylgruppen sowie von Aminostikot. Ferner weist die Komponente A frei von Urethidion oder All-

[0013] Harnstoffgruppen, Biureth-, Urethidion-, Aliphathal-, Cyanurat-, Urethan-, Ester- oder Amidgruppen oder über Eher-

[0013] enthaltene. Die aliphatischen Strukturelemente sind gegebenenfalls über quartäre Kohlenstoffatome, über besondere mit Methyli-substituiert sein sowie ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome

[0013] vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen; Sowohl die Allylaldehydes auch die Cycloaldehydengruppen können mit C₁-C₄-Alkyl, ins-

[0013] turelemente umfassen sowohl Allylenengruppen, vorzugsweise mit 4 bis 10 C-Atomen; als auch Cycloaldehyden-

[0013] ten, Urethangruppen und wenigerstens; zwei ethylenisch ungesättigten Strukturelementen; Aliphatische Struk-

[0013] turen, Urethangruppen und wenigerstens; zwei ethylenisch ungesättigten Strukturelementen; Aliphatische Struk-

[0013] turen, Urethangruppen und wenigerstens; zwei ethylenisch ungesättigten Strukturelementen; Aliphatische Struk-

[0013] turen, Urethangruppen und wenigerstens; zwei ethylenisch ungesättigten Strukturelementen; Aliphatische Struk-

[0013] turen, Urethangruppen und wenigerstens; zwei ethylenisch ungesättigten Strukturelementen; Aliphatische Struk-

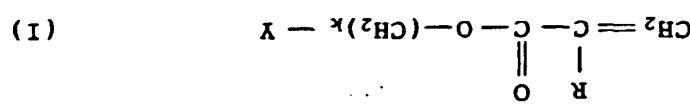
Revoluzigr wird die Umsetzung isolierungsstetigem und unregelmäßigen
 [0023] Als Komponente B können grundsätzlich alle monofunktionellen Ester α,β -ethylenisch ungesättigter Carbon
 umfasst ein mit einem monofunktionellen Alkanol, das wenigstens einem gesättigten 5- oder 6-gliedrigem Heterocyclus mit
 einem oder zwei Sauerstoffatomen im Ring als Strukturlement aufweist, eingesetzt werden. Vorrangswise letzter sind
 die Komponente B von Acrylsäure oder Methacrylsäure ab. Beispiele für geeignete Verbindungen der Komponente B
 umfassen Verbindungen der allgemeinen Formel I

[0022] Zur Stabilisierung der radikalisch polymerisierten Vernetzungsmittel (Komponeente A2) werden vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 1,0 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren der Reaktion zugesetzt. Dabei handelt es sich um die üblichen, zur Behinderung der radikalischen Polymerisation geeigneten Vernetzungsmittel, z. B. um Hydrochinone oder Hydrochinonmonomethyläther, 2,6-Di-tert-butylphenole, wie 2,6-Di-tert-butylresol, Nitrosamine, Phenothiazine oder Phosphorigsäureester. Die Umsetzung kann sowohl loslösungsmittelelfreie als auch unter Zusatz von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Als Lösungsmittel kommen intere Lösungsmittel, z. B. Aceton, Methylethylketon, Tetrachlormethan, Dichlormethan, Toluol, C₁-C₄-Alkylester der Essigsäure wie Ethylacetat oder Butylacetat in Frage.

[0021] Zur Beschleunigung der Umsetzung konnen Katalysatoren, wie sie z. B. in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIV/2, Thieme Verlag, Stuttgart 1963, S. 60f. sowie Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 19 (1981), S. 306 beschrieben sind, eingesetzt werden. Bevorzugt sind zinnhaltige Katalysatoren wie Dibutylzinnchlorid, Zinn(II)-acetat oder Dibutylzinnmethoxid. Im Allgemeinen werden solche Katalysatoren in einer Menge von 0,001 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktion.

[0018] Als Komponente A2 kommen beispielweise die Ester ethylensuch unsatigter Carbonsäuren mit einem acryl- oder methacrylsäure und der Metacrylsäure mit trimethylpropansäure (methacrylat), 1,4-Butanediol-mono(methacrylat), Neopentylglykolmono(methacrylat), Trimethylchloropropyl(methacrylat), Trimethylolpropantri(methacrylat), Pentacrylyl, und -tri(methacrylyl)bevorzugt. Besonders bevorzugt ist die Komponente A2 aus-

Phanate aliphatischer Disoscyanate in Frage. Besonders für geeingnete aliphatische Disoscyanate sind Tetramethyl-isoscyanat, Hexamethylendisoscyanat, Octamethylendisoscyanat, Decamethylendisoscyanat, Dodecamethyl-isoscyanat, Tetradecamethylendisoscyanat, 1,6-Disisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Disisocyanato-2,2,4,4-tetra-methylhexan, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Disisocyanatoethylcyclohexan, 4,4-Disisocyanatoethylcyclohexan (= Isophorondiisocyanat) und 2,4- oder 2,6-Disisocyanato-1-methylcyclohexan. Geeingnete Polyfunktionelle Alkohole umfassen aliphatische Di- oder Polyole mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen wie Ethyenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenenglykol, 1,3-Propylenenglykol, Dipropylenenglykol, Tripropyleneenglykol, 1,4-Butanediol, 1,5-Pentanediol, Neopentylglykol, 1,6-Hexanediol, 2-Methyl-1,5-pentanediol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, Dimethylolglycidhexan, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentamerythrit, Ditrimethylolpropan, Erythrit und Sorbit. Die Komponente A ist vorzugsweise ausgewählt unter den Trimerisierungsprodukten der vorgerenanzten aliphatischen Disoscyanate, d. h. den Buntfarben und den Isocyanuraten, und den Addukten der wogenenammeten aliphatischen Disoscyanate an einem der vorgenannten polyfunktionalen aliphatischen Alkohole mit wengesten dreiaktivem OH-Gruppen. Besonders bevorzugt wird als Komponente A das Isocyanurat und/oder das Buntfarb des Hexamethylendisoscyanats und ganz besonders bevorzugt dessen Isocyanurat eingesezt.



[0024] Vorzugsweise leitet sich der 5- oder 6-gliedrige, gestaltige Heterocyclus von Tetrahydropyran, 1,3-Dioxolen, 1,3- oder 1,4-Dioxan ab.

[0025] Besonders bevorzugt ist die Komponente B ausgewählte Triethyliopropaminomoralmalacylat, Glycerinmonoformalacrylat, Glychidropyranylmalacylat, 2-Tetrahydropyranylmethacrylat und Tetrahydrofurylmalacylat. Ganz besonders bevorzugt wird als Komponente B Trimethylolpropamonomoformalacrylat.

h) Ausgewählte 15 untersch. und 13 ausgewählte 17 st. Eine Zahl von 0 bis 4 und insbesondere 0 oder 1 ist, und k)

work in the field of international development.

$$(1) \quad x = 3 - 8 - 2 - 2 = -6$$

11. *What is the primary purpose of the following statement?*

www.english-test.net

[0037] Anschließend wurden die so erhaltenen Urethanacrylate in der in Tabelle 1 angegebenen Mengen mit trimethylolpropanmonomethacrylat (TMPIFA), gegrabenenfalls 1,6-Hexandiolacrylat und 4 Gew.-% Photoinitiator (2-

1) Alle Mengenangaben (Teile) sind hier und im folgenden als Gewichtsstelle zu verstehen.

[0036] In einem Rührkessel wurden 1000 Teile Cyanurat des Hexamethylendisoccyanats, 1,44 Teile 2,6-Di-tert-butyliimidäsurat und 0,72 Teile Hydrochinonmonomethylhydrier vorgelegt. Main erwärmt auf 50 °C, gab 0,3 Teile Butyl-4-methylphenol und 0,05 % abgefallen war. Anschließend ließ man abkühlen und füllte das feste Produkt bei 60 °C ab.

45 1. Beispiele 1 bis 10

I Herstellung der effizidungsgeraden Zubereitung

Beispiele

05

[0035] Die im folgenden angegebenen Beispiele sollen die Verteilung erläutern, ohne sie jedoch einzufallen.

[0033] In einem beverzugten Verfahren erfolgt die Ausheilung kontinuierlich, indem man das mit der erfrindungsgemäßigen Zuberleitungen behandelte Substrat mit konstanter Geschwindigkeit an einer Strahlungsquelle vorbeiführt. Hierfür ist es erforderlich, dass die Ausheilungsgeschwindigkeit der erfrindungsgemäßigen Zuberleitungen ausreichend hoch ist. [0034] Die erfrindungsgemäßigen Zuberleitungen zeichnen sich durch eine niedrige Viskosität, Vorsichtsweise ≤ 10 Pa s aus. (Bestimmt bei 23°C mittels eines ICI Kegel-Plate Viskosimeters) und eine hohe Reaktivität. Die erfrindungsgemäßigen Zuberleitungen bestimmt bei 23°C mittels eines ICI Kegel-Plate Viskosimeters (die Reaktivität in Minuten entspricht der Geschwindigkeit, mit der ein mit einer Strahlungstrahlung bearbeiteten Substrat an einer UV-Quelle mit einer Leistung von 120 W/cm^2 in einem Abstand von 10 cm vorbeigeführt werden kann, so dass noch vollständige Ausheilung von $100\text{ }\mu\text{m}$ innerhalb von 10 min erreicht wird) in einer Nassfilmstärke von $100\text{ }\mu\text{m}$ handelt es sich um eine Reaktivität von 10 min bei einer Temperatur von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die erfrindungsgemäßigen Zuberleitungen zeichnen sich durch eine niedrige Viskosität, geringe Innendruckfestigkeit, hohe Elastizität, charakterisiert durch eine niedrige Dehnung (analog DIN 53157, s.u.) ≥ 80 sec. und hohe Flexibilität, charakterisiert durch eine niedrige Dehnung (analog DIN 53157, s.u.) ≥ 80 sec. Abszische in der Viskosität und Reaktivität zu verzeichnen sind. Zudem zeichnen sich die aus den erfrindungsgemäßigen Zuberleitungen erzielten Ergebnisse bestimmt durch eine erhöhte Witterungsbeständigkeit aus, wie sie bei den erfrindungsgemäßigen Zuberleitungen erzielt werden kann.

Hochdruckaerztekissenfolienplatten, z. B. CK- oder CKI-Straehler der Fa. IST. Die üblicherweise zur Vernebelzung ausreichende Strahlungsdosis liegt im Bereich von 80 bis 3000 mJ/cm².

[0032] Damit auch die vorliegende Erfindung auf der beschrifteten Metallene, sowie die durch diese beschrifteten Substrate. Die Beschriftung der Substrate erfolgt in der Regel dazwischen man wenigstens eine entsprechende. Lungenharde Zuberitung auf das zu beschriftende Substrat in der gewünschten Stärke aufbringt, gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel entfernt und anschließend durch Einwirkung energiegelieblicher Strahlung wiederhergestellt. Dieser Vorgang kann, sofern gewünscht, ein- oder mehrfach Strahlung oder Elektronenstrahlung aussehen. Bei einem solchen Vorgang kann, sofern gewünscht, ein- oder mehrfach Strahlung 200 µm. Das Aufbringen der Strahlungsschicht auf das Substrat erfolgt in bekannter Weise. z. B. durch Spritzen, Spachteln, Räkeln, Bürsten, Rollen oder Gießen. Die Beschichtungsschicht liegt in der Regel im Bereich von 3 bis 500 µm² und verzugsweise 10 bis 200 g/m². Entsprachend Nennschichtdicken von etwa 3 bis 50 µm, verzugsweise 10 bis 200 µm. Das Aufbringen kann sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur, verzugsweise jedoch nicht oberhalb 100 °C erfolgen. Anschließend werden die Beschichtungen durch Einwirkung mit energiereichen Strahlung, verzugsweise UV-Strahlung der Wellenlänge 250 bis 400 nm oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektro-nen (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV) gehärtet. Als UV-Quellen dienen elektrische

Die chemisch-physikalischen Prozesse, die die mineralogischen und texturalen Veränderungen in den Gesteinen verursachen, sind insbesondere für Metalle der beschichteten Metalle.

ter Weise. Das archivische Archiv der Universität Regensburg ist ein Beispiel für eine solche Einrichtung. Die archivische Sammlung ist in der Regel nicht öffentlich zugänglich, sondern nur für die Aktenhaltung und die wissenschaftliche Forschung bestimmt. Die archivische Sammlung ist in der Regel nicht öffentlich zugänglich, sondern nur für die Aktenhaltung und die wissenschaftliche Forschung bestimmt.

[0030] Die Herstellung der erinnungsgemäßen Zubertrüge ist so zu gestalten, dass sie eine aktive Erinnerung an die Erfahrung der Erfüllung der beispielweise mit der Temperatur bei 100 °C bei 1000 m Höhe verbundene Erfahrung hervorrufen.

[0029] Vorrangsgewiese enthalten die erfindungsgegemaßen Zuberertrungen keine Pigmamente oder Fullstoffe. Ferner sind die erfindungsgegemaßen Zuberertrungen vorzugsweise für den Lichtschutzmittel- oder Sonnenschutzmittel.

Tabelle 1

| Beispiel | Komponente B | Viskosität [Pas] | Reaktivität [m/min] | |
|---|--|------------------|---------------------|--|
| Beispiele 11 bis 15, Vergleichsbeispiele V1, V2 | | | | |
| V2 | Dipropylene glycol monomethyletheracrylat | 2,4 | 30 | |
| V1 | Tripropylene glycol monomethyletheracrylat | 3,6 | 20 | |
| 15 | Tetrahydroxyranyl-2-methacrylat | 3,6 | 15 | |
| 14 | Cyclohexylmethacrylat | 2,8 | 15 | |
| 13 | Tetrahydrofuryl-4-macrylat | 3,6 | 15 | |
| 12 | Tetrahydrofuryl-4-macrylat | 1,8 | 15 | |
| 11 | Glycidimonoformalacrylat | 4,6 | 15 | |
| | | | | |

Tabelle 2

[0039] Die Viskosität und die Reaktivität der so erhaltenen Zubereritungen sind in Tabelle 2 angegeben.

Tellen Photoinitiatör Darocure® 1173 abgemischt. Urethanimacrylates wurden dann mit jeweils 30 Tellen des in Tabelle 2 angegebenen Monomacrylates (Komponente B) und 4 Thyendisocyanats, 453 Tellen Hydroxyethylacrylat und 50,8 Tellen Methanol hergestellt. To Telle des so hergestellten [0038] Analog den Beispiele 1 bis 10 wurde ein Urethanacrylat aus 1000 Gewichtsteilen Isocyanurat des Hexame-

thyendisocyanats 14, Vergleichsbeispiele V1 und V2

| Bsp. | x HEA | y MeOH | (Gew.-%) ² | (Gew.-%) ² | TMMPFA | Viskosität ³ | Reaktivität ⁴ | |
|------|-------|--------|-----------------------|-----------------------|--------|-------------------------|--------------------------|--|
| 10 | 453 | 50,8 | 50,8 | 40 | 20 | 0,33 | 20 | |
| 9 | 513 | 33,9 | 60 | 0 | 40 | 6,0 | 25 | |
| 8 | 513 | 33,9 | 60 | 6 | 34 | 4,0 | 25 | |
| 7 | 513 | 33,9 | 60 | 5 | 35 | 4,0 | 20 | |
| 6 | 513 | 33,9 | 61,4 | 0 | 38,6 | 3,8 | 20 | |
| 5 | 453 | 50,8 | 60 | 0 | 40 | 3,1 | 20 | |
| 4 | 453 | 50,8 | 60 | 6 | 34 | 2,5 | 20 | |
| 3 | 453 | 50,8 | 60 | 5 | 35 | 2,6 | 20 | |
| 2 | 453 | 50,8 | 70 | 0 | 30 | 9,9 | 20 | |
| 1 | 362 | 76,3 | 0 | | | | | |

1) Gew.-Teile Hydroxyethylacrylat (HEA) bzw. Methanol bei 1000 Gewichtsteilen Cyanurat des Hexamethyendisocyanats 2) Gew.-% der Komponenten A bis C in der Strahlungssharbenen Zubereritung 3) bestimmt bei 23 °C mittels eines ICI Kegel-Plate Viskositätsmessers 4) bestimmt bei 23 °C mittels eines ICI Kegel-Plate Viskositätsmessers Weise

10 gefundene Viskositätswerte und die Reaktivitäten angegeben. Gesamtgewicht der Komponenten A bis C abgemischt. In Tabelle 1 sind die für die Zubereritung der Beispiele 1 bis

Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropen-I-on = Darocure® 1173 der Fa. Ciba-Spezialitätenchemie, bezogen auf das

[0042] Als Testsysteme dienen Zuberentungen aus 70 Gewichtsteilen des Urethanacrylats aus Beispiele 2, 30 Teilen Rreaktivverdünner gemäß Tabelle 4 und Photoinitiatör Darcure® 1173 (Beispiel 16, Vergleichsbispiel V3 und V4). Die Zuberentungen wurden anschließend mit einer Nassfilmmatthe von 100 µm mittels eines Kastenrakels auf eine Glasplatte aufgebracht, in der für die Penderhärting beschriebenen Weise durch UV-Strahlung gehärtet und anschließend in einer Bestrahlungsapparatur Heraus-Sun-Test CPS+ mit einer Leistung von 750 W/m² bei einer Temperatur von 37 °C bestrahlt. Nach verschiedenem Zerlen wurde die Vergleichung als b-Werte des La-B-Systems ermittelt mit

III. Bestimmung der Witterungsstabilität der erfindungsgemäßigen Beschichtungen

55

05

54

40

53

03

25

20

15

01

5

Tabelle 3

| Beispiel | Penndelamplitude [sec] | Ericshen-Tiefenung [mm] |
|----------|------------------------|-------------------------|
| 1 | 80 | 7,0 |
| 2 | 86 | 6,5 |
| 3 | 98 | 6,8 |
| 4 | 68 | 6,6 |
| 5 | 88 | 6,9 |
| 6 | 85 | 5,7 |
| 7 | 102 | 5,3 |
| 8 | 122 | 5,7 |
| 9 | 130 | 5,5 |
| 10 | 105 | 5,5 |
| 11 | 120 | 6,3 |
| 12 | 90 | 6,6 |
| 13 | 130 | 5,8 |
| 14 | 110 | 6,0 |
| 15 | 80 | 6,3 |
| V1 | 21 | 7,0 |
| V2 | 25 | 7,0 |

[0041] Die Bestimmung der Flexibilität der Beschichtung erfolgte durch Ermittlung der Erichsen-Tieflung analog DIN 53156. Hierzu wurde mittels eines Spirlarkeles die jeweilige Lübereitung in einer Nassfilmdicke von 50 µm auf BON-DR-Blech 132 aufgebracht. Zur Aufsätherung wurde in der oben beschriebenen Weise mit einem Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler (120 W/cm²) bestrahlt. Anschließend wurde die Erichsen-Tieflung durch Eindrücken einer Metallkugel in die nicht beschichtete Seite des Blechs (DIN 53156) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

2. Flexibilität

[0040] Die Charakterisierung der Beschichtungsschicht erfolgte durch Bestimmung der Pendeldämpfung analog DIN 53157. Hierzu wurden die strahlungsschichtbaren Zusammensetzungen der Beschichtung und der Vergleichsschicht mit einer Massilimide von 100 µm auf Glas aufgebracht. Die so erhaltenen Proben wurde zur Ausführung mit einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min in einem Abstand von 10 cm an einen Quetschstiftprüfstand (120 W/cm²) angeschlossen und wurde die Pendeldämpfung mit einem Pendelgerät nach DIN 53157 (Koening) bestimmt. Die Angabe erfolgt in Sekunden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

1. Beschichtungscharte

14. Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der ausgetrockneten Beschichtungen aus den Beispielen 1 bis 14 sowie den Vergleichsbispieln V1 und V2

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|---|----|--|----|---|----|--|----|---|----|---|----|---|----|---|----|--|----|---|----|----------------------------------|
| 10 | Einem Minolta Remissions-Farbmetrik-Messgeräte) sowie der Glanzgrad nach DIN 67530 unter 60°. Messgeometrie auf gleichen Niveaus. | 15 | 1) 1,6-Hexamoldiacylat 2) Triethylofipropäminolomalaurylat 3) Laromer® LR8945 der BASF; mit Bisphenol-A-Einheiten modifiziertes Polyetheracrylat | 20 | [0043] Die Zunahme der b-Werte entspricht einer zunehmenden Vergilbung. Die Zunahme der Vergilbung ist am wenigsten ausgeprägt für die erindungsgemäße Zuberitung des Beispiele 16. | 25 | i) wenigsten ein aliphatisches, Urthangruppen enthaltendes Prepolymers, das im Mittel wenigerstens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül aufweist (= Komponente A), | 30 | 1. Stahlungsscharbare Zuberitung, enthalten | 35 | ii) wenigerstens einem monofunktionellen Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit einem aliphatischen Di- oder monofunktionellen Ester einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit | 40 | iii) gegebenenfalls einem di- oder monofunktionellen Alkanol, das wenigerstens einem oder zwei Sauerstoffatomen im Ring als Strukturteil gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Sauerstoffatomen im Ring als Strukturteil. | 45 | 2. Stahlungsscharbare Zuberitung nach Anspruch 1, wobei die Komponente B eine Verbindung der allgemeinen For- | 50 | $\text{CR}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{O} - (\text{CR}_2)_x - \text{Y} \quad (\text{I})$ | 55 | ist, wobei ausgewählt ist unter H und CH_3 . | 60 | K eine Zahl von 0 bis 4 ist, und |
| 65 | mel I | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | | |

Tabelle 4

| Beispiel | Reaktivverdunnen | b-Werte | 0 h | 160 h | 700 h | 1000 h | V4 | LR8945) | 0,3 | 1,79 | 3,0 | 3,6 |
|----------|-----------------------|---------|------|-------|-------|--------|----|---------|-----|------|-----|-----|
| 16 | TMMPMA ₂) | 0,29 | 0,47 | 0,5 | 0,55 | | | | | | | |
| V3 | HDDA ₁) | 0,45 | 0,7 | 0,7 | 0,82 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | |

45

50

55

40

35

30

25

20

15

10

5

Y

11. Beschichtetes Substrat, erhältlich durch ein Verfahren nach Anspruch 10.

10. Verfahren zum Beschichten von Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine strahlungsschichtbare Zuber-
lung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 auf das zu beschichtende Substrat aufbringt, gegebenenfalls vorhandenes
Lösungsmittel entfernt und anschließend durch Bestrahlung mit UV- oder Elektronenstrahlung ausshartet.

9. Verwendung der strahlungsschichtbaren Zuberleitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Beschichten
von Substraten, insbesondere von Metallen oder beschichteten Metallen.

8. Strahlungsschichtbare Zuberleitung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei die Komponente A3 ein monofunktionel-
les Alkanol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

7. Strahlungsschichtbare Zuberleitung nach Anspruch 5 oder 6, wobei die Komponente A2 ausgewählt ist unter den
Estern oder Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit wenigsten einem aliphatischen Di- oder Polyol, wobei der
Rest noch wenigstens eine freie OH-Gruppe aufweist.

6. Strahlungsschichtbare Zuberleitung nach Anspruch 5, wobei die Komponente A1 ausgewählt ist unter den Burethen-
und den Isocyanuraten aliphatischer Diisocyanate sowie den Addukten aliphatischer Diisocyanate an Polyfunkti-
onelle, aliphatische Alkohole mit wenigsten 3 reaktiven OH-Gruppen.

5. Strahlungsschichtbare Zuberleitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das aliphatische, Urethan-
gruppen enthaltende Prepolymer erhaltlich ist durch Umsetzung von
i) wenigsten einer aliphatischen Verbindung oder einem aliphatischen Prepolymer mit wenigsten zwei Iso-
cyanatgruppen (Komponente A1),
ii) wenigsten einer Verbindung, die wenigstens eine reaktive OH-Gruppe und wenigstens eine ethylenisch
ungeeignete Doppelbindung, die wenigstens eine reaktive OH-Gruppe und wenigstens eine ethylenisch
iii) einer oder mehreren aliphatischen Verbindungen mit wenigstens einer reaktiven OH-Gruppe (Komponente
A3).

4. Strahlungsschichtbare Zuberleitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die ethylenisch ungesättigten
Doppelbindungen des aliphatischen, Urethangruppen enthaltenden Prepolymers in Form von Acrylat- und/oder
Methacrylatgruppen vorliegen.

3. Strahlungsschichtbare Zuberleitung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Komponente C ausgewählt ist unter den
Diacylate und Dimethacrylaten aliphatischer Diol, insbesondere 1,6-Hexanediolacrylat und/oder 1,4-Butanediol-
diacrylat.

2. Strahlungsschichtbare Zuberleitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Heterocyclus gegebenenfalls mit C₁-C₄-Alky-
clus mit einem 5- oder 6-gliedrigem gesättigten Carbocyclicus oder einem 5- oder 6-gliedrigem gesättigten Heterocy-
clus mit einem oder zwei Sauerstoffatomen steh, wobei der Heterocyclicus gegebenenfalls mit C₁-C₄-Alky-
substituiert ist.

| EINSCHLAGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|--|------------------------------|---|
| Kategorie | Beritt | ANMELDUNG (mit Cls) | KLASSEIFIKATION DER |
| X | US 5 475 038 A (SKULLCHI MARTIN M) | 1,2,4,5, C08G18/67 | der maßgeblichen Teilie Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, sowie erfordertlich, |
| X | 12. Dezember 1995 | 7,9-11 C08F283/00 C09D175/16 | * Spalte 1, Zeile 45 - Spalte 4, Zeile 5 * Ansprüche 1, 9, 10 * |
| X | EP 0 658 582 A (THERA GES FUER PATENTE) | 1,4,5, 7-11 | * Berücksichtigt 1, 2, 3, 6 - Spalte 5, Zeile 51 * Ansprüche 1, 2, 9, 14 * |
| X | US 4 072 770 A (TING VINCENT MEN-HWA) | 1,4,7, 9-11 | * Spalte 1, Zeile 26 - Spalte 5, Zeile 51 7. Februar 1978 |
| X | 21. Juni 1995 | 1,2,3, 7-11 | * Berücksichtigt 1, 2, 3, 6 - Spalte 57 * |
| X | US 5 475 038 A (SKULLCHI MARTIN M) | 1,2,4,5, C08G18/67 | * Berücksichtigt 1 * |
| X | 12. Dezember 1995 | 7,9-11 C08F283/00 C09D175/16 | * Spalte 1, Zeile 45 - Spalte 4, Zeile 5 * |
| X | EP 0 658 582 A (THERA GES FUER PATENTE) | 1,4,5, 7-11 | * Berücksichtigt 1, 2, 3, 6 - Spalte 57 * |
| X | US 4 072 770 A (TING VINCENT MEN-HWA) | 1,4,7, 9-11 | * Spalte 1, Zeile 26 - Spalte 5, Zeile 51 7. Februar 1978 |
| A | DATA BASE MPI | 1,3-5,7, 9-11 | * Ansprüche 1, 2, 9, 14 * |
| A | SECtion Ch, MEek 9327 | 1,2,7, 9-11 | * Berücksichtigt 1, 2; Tabelle 1 * |
| A | DERWENT Publications Ltd., London, GB; | 1,2,7, 9-11 | * Zusammenfassung * |
| A | XP002085056 | 1,2,7, 9-11 | 8. Juni 1993 |
| A | 8 JP 05 140254 A (DAINIPPON INK & CHEM KK) | 1,2,7, 9-11 | 8 JP 05 140254 A (DAINIPPON INK & CHEM KK) |
| A | EP 0 457 499 A (AVERY DENNISON CORP) | 1,2,7, 9-11 | 21. November 1991 |
| A | ----- | 1,2,7, 9-11 | * Berücksichtigt 2 * |
| Der vorliegende Rechbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| T : der Erfindung zugehörige Invention, das jedoch aus einer nach dem Ausmündungswertes Dokument ist | | | |
| X : von besondrer Bedeutung allein beachtli | | | |
| Y : von besondrer Bedeutung in Verbindung mit einer technologischen Entwicklung oder geistigen Erfindung | | | |
| Z : aus anderen Gründen angesehene Dokument | | | |
| D : in der Ausmündungswertes Dokument | | | |
| E : gleiche Patentdokument, das jedoch aus einer technologischen Entwicklung oder geistigen Erfindung | | | |
| F : der Erfindung zugehörige Invention, das jedoch aus einer technologischen Entwicklung oder geistigen Erfindung | | | |
| G : Magazin der geistigen Erfindung | | | |
| H : technologischer Hinweis | | | |
| I : technologischer Hinweis | | | |
| P : Zwischenbericht | | | |
| O : nichtsamtliche Datenbank | | | |
| A : technologischer Hinweis | | | |
| B : technologischer Hinweis | | | |
| C : technologischer Hinweis | | | |
| D : technologischer Hinweis | | | |
| E : technologischer Hinweis | | | |
| F : technologischer Hinweis | | | |
| G : technologischer Hinweis | | | |
| H : technologischer Hinweis | | | |
| I : technologischer Hinweis | | | |
| J : technologischer Hinweis | | | |
| K : technologischer Hinweis | | | |
| L : technologischer Hinweis | | | |
| M : technologischer Hinweis | | | |
| N : technologischer Hinweis | | | |
| O : technologischer Hinweis | | | |
| P : technologischer Hinweis | | | |
| Q : technologischer Hinweis | | | |
| R : technologischer Hinweis | | | |
| S : technologischer Hinweis | | | |
| T : technologischer Hinweis | | | |
| U : technologischer Hinweis | | | |
| V : technologischer Hinweis | | | |
| W : technologischer Hinweis | | | |
| X : technologischer Hinweis | | | |
| Y : technologischer Hinweis | | | |
| Z : technologischer Hinweis | | | |

EP 0 902 040 A1
Einschlagige Dokumente
Europäischer Rechbericht
Nummer der Ausmündung



